

Rapport Mines Ponts 2024 : Quatre conseils généraux

Les conseils figurant dans ce rapport permettent de tirer le meilleur parti du travail effectué dans les classes préparatoires et sont synthétisés sous les recommandations suivantes :

- Apprenez le cours et maîtrisez les notions de base de première et de deuxième année.
- Soyez clair, rigoureux, efficace et honnête.
- **Entraînez-vous à soigner vos copies, leur rédaction.**
- Organisez-vous, sans confondre vitesse et précipitation, et gardez votre calme pendant les épreuves.

La présentation est prise en compte dans le barème de notation. **Il n'est pas très compliqué d'encadrer un résultat et de mettre en valeur une copie. Les phrases explicatives doivent être simples et compréhensibles.** Les ratures doivent être limitées et peuvent être faites proprement lorsqu'elles sont nécessaires.

Le jury tient à rappeler que le soin apporté à la copie, qu'il s'agisse de la présentation, de l'écriture ou de la rédaction, permet de mettre le correcteur dans de bonnes conditions d'évaluation. À l'inverse, un candidat qui ne respecte pas les numéros des questions, fait des *schémas bâclés* ou rend une copie difficilement lisible perdra des points. **Le correcteur n'a pas à déchiffrer des gribouillis ni à choisir lui-même la réponse à une question quand deux réponses sont écrites dans la copie.**

Il est primordial de bien lire l'énoncé du sujet afin de répondre à la question posée sans **digression**, car aucun point n'est attribué dans ce cas. De plus, relire la question que l'on vient de traiter avant de passer à la suivante permet de s'assurer d'avoir répondu à la totalité de la question.

Il est conseillé aux candidats d'aborder et de rédiger les questions dans l'ordre de l'énoncé.

Rappelons que **les réponses rédigées au crayon à papier ne sont pas corrigées, de même que celles non associées au numéro de la question.**

Les définitions, le vocabulaire, les lois classiques doivent être maîtrisés si l'on souhaite réussir les épreuves.

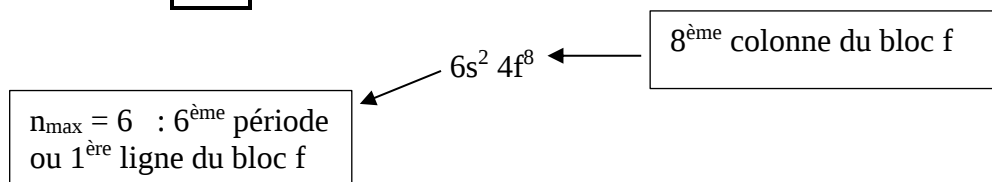
Enfin, le jury rappelle que les règles de l'orthographe et de la grammaire s'appliquent aussi à une copie scientifique.

Première partie : Atomistique

Q1. Cf cours .

Selon la règle de Kleschowski , la sous couche 4f doit être totalement remplie ($n+1 = 7$, $n = 4$) avant de remplir la sous couche 5d ($n+1 = 7$, $n = 5$) , ce qui n'est pas le cas : la règle n'est pas vérifiée .

Q2. La détermination du bloc et le position (ligne , colonne) reposent sur la configuration électronique respectant la règle de Kleschlowski : $[\text{Xe}] 6s^2 4f^8$: le dernière sous couche remplie étant de type f , le gadolinium se trouve dans le **bloc f** .



Q3. Pour l'atome d'hydrogène l'énergie de l'orbitale 6s s'exprime selon $E_H(6s) = -\frac{13,6}{6^2} \text{ eV}$

Soit $E_H(6s) = -0,38 \text{ eV}$

Dans les données $E_{\text{Gd}}(6s) = -22 \text{ eV}$

$$\boxed{E_H(6s) > E_{\text{Gd}}(6s)}$$

Une raie sur le spectre d'émission correspond à une transition entre deux niveaux d'énergie . Sa longueur d'onde vérifie la relation fondamentale des interactions matière -rayonnement à savoir $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

Soit ici : $E_H(6s) - E_H(1s) = \frac{hc}{\lambda}$

Attention aux unités ! l'énergie doit être exprimée en joules : $1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$$\lambda = 93,9 \text{ nm}$$

Q4. Le gadolinium est un métal , par conséquent $0 < d_o \leq \text{nombre d'électrons de valence}$:

$$0 < d_o (\text{Gd}) \leq 10$$

Q5. La structure électronique d'un cation s'obtient à partir de celle de l'atome en enlevant les électrons d'énergie la plus élevée (n le plus grand...)

En se référant aux énergies des orbitales de valence $E_{\text{Gd}}(6s) > E_{\text{Gd}}(5d) > E_{\text{Gd}}(4f)$, d'où

$$\text{Gd}^{3+} : [\text{Xe}] 4f^7$$

Q6. Les valeurs d'énergie d'ionisation montrent

- qu'il est plus facile d'enlever le premier électron que le suivant (I1 la plus faible)
- **qu'enlever un quatrième électron est très énergétique** ($I_4 > I_1 + I_2 + I_3$) .

Aussi , la transformation $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{4+}$ n'est pas raisonnablement envisageable , ce qui peut se traduire par une absence d'évolution de Gd^{3+} , c'est à dire que Gd^{3+} est stable .

Q7. Pour répondre à la question , il faut faire appel à la **règle de Hund** (*argument justificatif*) , d'après cette règle la répartition des électrons sur la sous couche 4f constituée de 7 orbitales atomiques est la suivante :



On en déduit **spin total du gadolinium = 7/2**

D'après la règle de Hund , pour une sous couche donnée , le spin est maximal si elle est à moitié remplie . dans ces conditions : **spin total** = $\frac{1}{2} \times \text{nombre d'OA sur la sous couche}$

Pour avoir la valeur maximale , il faut donc que la sous couche de valence ait le nombre maximal d'OA , ce qui revient à avoir la valeur maximale pour le nombre quantique secondaire l , soit pour l'ensemble des éléments connus **l = 3** .

On retrouve alors le gadolinium .

Q8. Une orbitale est caractérisée par **trois** nombres quantiques n, l et m

Pour 4f : **n=4** , **l=3** et m peut prendre les valeurs **-3 , -2 , -1 , 0 , 1 , 2 , 3**

La représentation conventionnelle est la représentation de la **surface d'isodensité de probabilité de présence** en faisant apparaître la phase .

Q9 . Revenir aux caractéristiques des notions évoquées dans cette question - cf cours

Un changement de phase suppose que la fonction d'onde s'annule et donc l'existence de régions nodales .

On peut par exemple citer le plan xy comme plan nodal .

L'axe Oz est un axe de symétrie de révolution .

Plans de symétrie : yz et xz

Plans d'antisymétrie : xy

Deuxième partie : Solutions aqueuses

Exercice 1 :

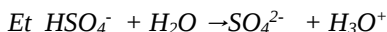
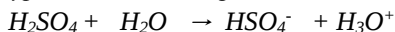
Q10. Dans une solution d'acide sulfurique, on trouve des ions sulfate. Aussi en vertu de **l'effet d'ions communs**, la solubilité s sera inférieure à celle dans l'eau.

$$s < s_{\text{eau}}$$

► *Aucun calcul n'est attendu pour cette question ...*

Q11. (CCP, PSI 2019) Compte tenu de l'hypothèse de diacide fort, la solution aqueuse d'acide sulfurique s'identifie à une solution d'ions H_3O^+ et SO_4^{2-} avec $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2C$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = C$.

(L'hypothèse se traduit par 2 réactions totales :



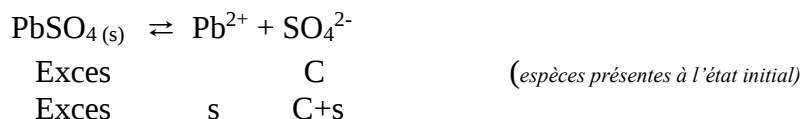
Pour déterminer la solubilité du sulfate de plomb dans la solution d'acide sulfurique, on se place dans une solution d'acide sulfurique saturée en PbSO_4 .

Cette solution est caractérisée par la réaction $\text{PbSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

A l'équilibre on a $[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_s$

Par ailleurs la solubilité s s'identifie à l'avancement volumique de cette réaction : elle peut donc s'exprimer selon $s = [\text{Pb}^{2+}]$

Mais on n'a pas $s = [\text{SO}_4^{2-}]$ car le sulfate de plomb n'est pas la seule source d'ions sulfate ; on a $[\text{SO}_4^{2-}] = s + C$, ce que l'on retrouve par un simple bilan de matière :



La solubilité s vérifie donc l'équation $s(C + s) = K_s$

A ce niveau on peut faire l'hypothèse $s \ll C$ (cf Q1) d'où $s \approx K_s / C$

A. N. $s = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$

L'hypothèse est bien validée

Remarque : la solubilité dans l'eau vérifie $s_{\text{eau}} = [\text{Pb}^{2+}]$ et $s_{\text{eau}} = [\text{SO}_4^{2-}]$ soit $s_{\text{eau}}^2 = K_s$, $s_{\text{eau}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

Q12. On considère à nouveau une solution d'acide sulfurique saturée en PbSO_4 .

Cette fois ci la modélisation du système suppose de considérer les deux réactions :



La solubilité s s'identifie toujours à l'avancement volumique de la première réaction : $s = x_1$

On conserve $s = [\text{Pb}^{2+}]$ mais la relation $s = [\text{SO}_4^{2-}]$ n'est plus vérifiée

Et par ailleurs, un bilan de matière conduit à



L'application de la loi d'action des masses aux deux réactions à l'équilibre conduit au système d'équations :

$$\begin{cases} K_s = x_1(x_1 + x_2) \\ K_a = \frac{(C+x_2)(x_1+x_2)}{C-x_2} \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} K_s = s(s + x_2) \\ K_a = \frac{h(s+x_2)}{C-x_2} \end{cases} \quad \text{et} \quad h = C+x_2 \quad \begin{cases} K_s = s(s + h - C) \\ K_a = \frac{h(s+h-C)}{2C-h} \end{cases}$$

On en déduit $K_s = s \frac{K_a(2C-h)}{h}$ $K_s = s \frac{K_a(2C-h)}{h}$ ou $K_s h = K_a s (2C - h)$

Ainsi $s = \frac{K_s h}{K_a (2C-h)}$ ou $h = \frac{2K_a C}{K_a + \frac{K_s}{s}}$

En reportant l'expression de h dans la première équation, on obtiendra une équation où la seule inconnue est s :

$$K_s = s \left(s + \frac{2K_a C}{K_a + \frac{K_s}{s}} - C \right)$$

.....il ne reste plus qu'à la résoudre ... Une méthode numérique conduit à $s = \underline{1,662780939 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}}$

En pratique, on cherche à simplifier cette équation en introduisant des hypothèses.

Hypothèse : $s \ll x_2$ (ou $x_1 \ll x_2 \dots$)

Alors $s + x_2 \approx x_2$ le système peut se récrire : $\begin{cases} K_s \approx s(x_2) \\ K_a = \frac{(C+x_2)(x_2)}{C-x_2} \end{cases}$

x_2 est alors solution d'une équation du second degré : $x_2^2 + (C + K_a)x_2 - K_a C = 0$,

on obtient $x_2 = \underline{9,6 \cdot 10^{-3}}$

On en déduit $s \approx K_s/x_2 = \underline{1,662791 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}}$: l'hypothèse est bien vérifiée.

Remarque : l'indication des nombreuses décimales a pour but de montrer que l'introduction de l'hypothèse conduit à une valeur très proche de celle obtenue par la résolution rigoureuse.

Conclusion : $s \approx 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$

On notera que la première hypothèse sur les deux acidités de H_2SO_4 est plutôt grossière.

----- Titrage d'un acide aminé contenu dans un complément alimentaire .

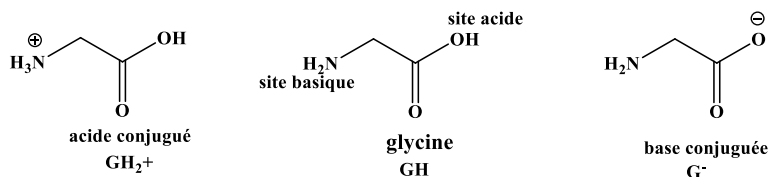
(Centrale, PC, 2025)

Q10. (Rappel : Une solution aqueuse d'un acide AH est le siège de la réaction de solvolysse dont l'équation bilan s'écrit : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ et dont la constante d'équilibre s'identifie à la constante d'acidité K_A

A l'équilibre : $K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]C^0}$, d'où $\log K_A = \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right) + \log \left(\frac{[H_3O^+]}{C^0} \right)$

Soit : $pH = pK_A + \log \left(\frac{[A^-]}{[AH]} \right)$, on en déduit A- prédominant devant AH si $[A^-] > [AH]$ c'est-à-dire si $pH > pK_A$, ce rappel n'est pas attendu sur la copie)

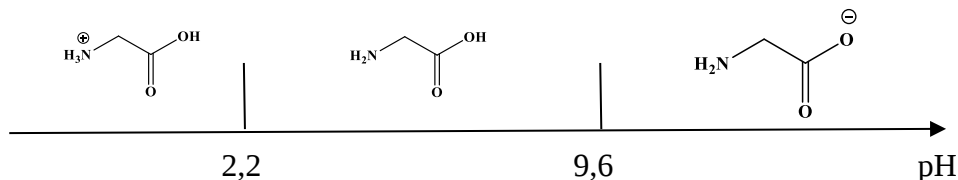
A partir du nom, on peut écrire la formule topologique de la glycine et elle fait apparaître une site acide et un acide basique. Autrement dit la glycine est une espèce amphotère, en accord avec la donnée de 2 pKa ; on en déduit les formules des espèces conjuguées :



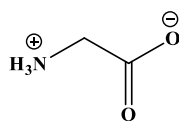
Le couple $\text{CH}_2^+ / \text{GH}$ est du type acide carboxylique / Ion carboxylate* : pK_a de l'ordre de 4

Le couple GH / G^- est du type ammonium / amine* : pK_a de l'ordre de 9-10

Ainsi on peut proposer le diagramme de prédominance suivant :



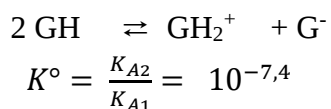
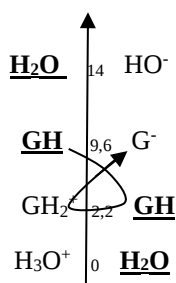
***Remarque** : en solution aqueuse , la forme GH se trouve en réalité sous la forme d'un zwitterion résultant d'une réaction acide base intramoléculaire .



Q14. Pour déterminer le pH , on adopte la démarche classique permettant de déterminer la composition d'une solution :

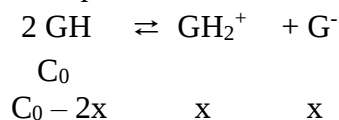
① Bilan des espèces acide-base introduites : on suppose que dans le comprimé il n'y pas d'autres espèces à caractère acide ou basique , alors le bilan se limite à GH .

② Recherche de la réaction acido-basique prépondérante ; elle s'identifie généralement à la réaction entre l'acide et la base la plus forte :



③ La RP n'étant pas quantitative , on procède à un bilan de matière à l'équilibre et on applique la loi d'action des masses en ne considérant seulement la réaction précédente .

On note x l'avancement volumique à l'équilibre



A l'équilibre , on peut écrire : $K^\circ = \frac{x^2}{(C_0 - 2x)^2}$, c'est l'équation vérifiée par x , il suffit de la résoudre pour déterminer la composition et ensuite le pH à partir de l'expression de K_{A1} ou K_{A2}

Mais ici ce n'est pas la méthode la plus rapide (cf correction du contrôle 5 Septembre) , elle supposerait aussi de déterminer C_0 que précisément on cherche à déterminer .

On peut néanmoins en donner une estimation à partir des informations commerciales fournies :

$$C_0 = \frac{0,98 \times 0,5 / 75}{0,1} = 6,53 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

☞ La méthode à privilégier est la suivante :

A partir de la RP on obtient $[G^-] = [GH_2^+]$ et alors $K_{A1}K_{A2} = \frac{[GH]}{[GH_2^+]} \frac{[G^-]}{[GH]} h^2 = h^2$

Ainsi $pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2}) = 4,9$

Rapport Oral Centrale 2024 / Solutions aqueuses

Acido-basicité

Des calculs très simples de pH (monoacides, monobases) ne sont pas toujours réussis. Les candidats se contentent souvent d'écrire la relation de Henderson alors qu'il est nécessaire de rechercher, pour commencer, la réaction principale et d'en dresser le tableau d'avancement.

Précipitation

Les candidats confondent parfois complexe et précipité. Le calcul de la solubilité d'un solide ionique n'est pas toujours bien mené, les candidats se trompent dans l'utilisation des nombres stœchiométriques. Ils se contentent parfois de donner $s = \sqrt{K_s}$ sans justification. La variation de la solubilité avec le pH laisse démuni une grande majorité des candidats.

Titrage de la glycine par NaOH :

La réaction support du titrage admet comme équation bilan $GH + HO^- \rightarrow G^- + H_2O$ et sa constante d'équilibre vaut $K^\circ = K_{A2} / K_e = 10^{4,4}$

Le critère nécessaire de réaction quantitative est validé .

Cependant , le titrage ne peut être pertinent que si l'équivalence peut être déterminée précisément , ce qui suppose ici un saut de pH suffisant .

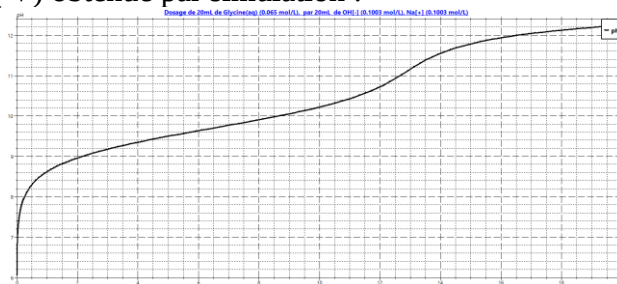
Or , qualitativement

Pour $V = V_e/2$ $pH = pK_{A2} = 9,9$

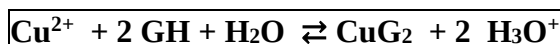
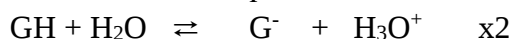
Pour $V > V_e$, le pH est assimilable au pH de la solution de soude , soit $pH \approx 14 + \log(1,0030 \cdot 10^{-1}) = 13,0$

Le saut de pH de l'ordre de 3 unité n'est suffisant .

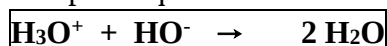
A titre indicatif : courbe pH(V) obtenue par simulation :



Q15. En respectant la conservation des éléments , l'équation bilan e formation du complexe GuG_2 s'écrit :



Q16. La réaction précédente état quantitative , on est ramené au dosage des ions H_3O^+ par la solution de soude , la réaction support du titrage admet pour équation bilan :



Conformément aux observations usuelles , **un point anguleux traduit l'apparition d'un précipité** ; les ions Cu^{2+} étant introduits en excès , ce précipité s'identifie à $Cu(OH)_2$.

Cette précipitation suppose une réaction entre les ions HO^- introduits et les ions Cu^{2+} et donc la fin de la réaction avec les ions H_3O^+ .

Q17. Le point anguleux est facilement détectable d'où une détermination précise de l'équivalence .

Q18. En utilisant la stoechiométrie des réactions ,

A l'équivalence $n(\text{HO}^-)_0 \rightarrow V_e = n(\text{H}_3\text{O}^+)_0$ et $n(\text{H}_3\text{O}^+)_0 = n(\text{GH})$

Ainsi la masse de glycine dans l'échantillon dosé s'exprime selon : $m_{\text{GH}} = C_{\text{HO}} V_e M_{\text{GH}}$ et la masse contenue dans le comprimé s'exprime selon $m = \frac{100}{20} m_{\text{GH}}$

A.N. **$m = 488,511 \text{ mg}$**

Calcul de l'incertitude type : on est ramené à un calcul d'incertitude composée , à partir des indications fournies (il n'y a pas d'incertitude donnée sur le volume prélevé pour l'échantillon dosé par exemple)

$$\frac{u(m)}{m} = \frac{u(m_{\text{GH}})}{m_{\text{GH}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_{\text{OH}}}{C_{\text{OH}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_e}{V_e}\right)^2}$$

A. N : **$u(m) = 2,1 \text{ mg}$** en gardant 2 chiffres significatifs comme c'est écrit dans les nouveaux programmes

Conclusion

masse de glycine dans le composé $m = 488,5 \text{ mg}$ avec une incertitude type $u(m) = 2,1 \text{ mg}$

Q19. La notion de « compatibilité » renvoie à un calcul d'écart normalisé , la valeur de référence étant $m_{\text{ref}} = 0,98 * 500 = 490 \text{ mg}$

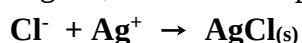
$$\text{et écart normalisé} = \frac{490 - 488,5}{\sqrt{2,1^2 + 3^2}} = 0,41$$

Cette faible valeur (inférieure à 2) montre une très bonne compatibilité .

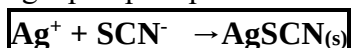
Si on n'utilise qu'un chiffre significatif : $\frac{490 - 488}{\sqrt{2^2 + 3^2}} = 0,55$ ou $\frac{490 - 489}{\sqrt{2^2 + 3^2}} = 0,28$: la conclusion reste inchangée .

Deuxième exemple : Dosage des liquides ioniques (X, PC , 2014)

Q20. A partir des ions chlorure et des ions argent , il se forme le précipité de **AgCl** selon



Q21. Les ions thiocyanate (solution titrante) réagissent sur les ions Ag^+ en excès , les ions n'ayant pas réagi avec les ions chlorure ; il s'agit d'un dosage par précipitation selon :



Sa constante d'équilibre vérifie $K^\circ = 1 / K_S = 10^{11,9}$

La réaction est bien quantitative et peut donc effectivement servir de support au dosage .

Le dosage envisagé est un dosage en retour : la concentration en ions chlorure se déduit de $n(\text{Ag}^+ \text{ introduit }) - n(\text{Ag}^+ \text{ dosé })$: **la quantité d'ions Ag^+ introduits doit être connu avec précision : on utilise de la verrerie jaugée , idéalement une pipette jaugée de 15 mL mais en pratique 1 pipette jaugée de 10mL et 1 pipette jaugée de 5 mL**

Q22. Les ions ferriques réagissent aussi sur les ions thiocyanate pour former un complexe fortement coloré en rouge .

Lors de l'introduction de la solution d'ions SCN^- , il se produit préférentiellement la réaction de précipitation . La formation du complexe ne se produit que lorsque les ions Ag^+ ont été consommés . Ainsi l'apparition de la couleur rouge sang montre que la précipitation est terminée . Les ions Fe^{3+} joue le rôle d'indicateur coloré

On assimile fin de réaction et équivalence .

L'équivalence est alors le point pour lequel la coloration rouge apparaît .

Q23 . En utilisant la stoechiométrie des 2 réactions de précipitation :

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+)_0 - n(\text{Ag}^+ \text{ dosé})$$

$$\text{Soit } C_{\text{Cl}} V_0 = C_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}} - C V_e$$

$$C_{\text{Cl}} = 0,064 \text{ molL}^{-1}$$

Q24 . En présence du précipité blanc , on peut envisager la réaction :



Lors du dosage elle ne peut être envisagée qu'après la disparition des ions Ag^+ libres . Or sa constante d'équilibre est du même ordre de grandeur que celle de la réaction de complexation , ces deux réactions entrent en compétition et l'apparition de la couleur rouge ne correspond pas nécessairement à la fin de la réaction des ions libre.

Le volume équivalent sera supérieur à celui attendu ; on aura alors une valeur de **C_{Cl} par défaut** .

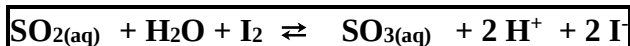
Q25 . La réaction de complexation n'étant pas quantitative , on pourrait penser que l'indicateur doit être introduit en excès . Mais alors les réactions $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ pourraient se produire simultanément : la couleur rouge apparaîtrait avant que le dosage des ions Ag^+ soit terminé.

En conclusion , il est préférable d'introduire l'indicateur en faible quantité .

(ceci est d'autant plus vrai que la coloration rouge apparaît pour une concentration $[\text{FeSCN}^{2+}] = 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$)

Dosage de l'eau dans un liquide ionique

Q26. Si on fait le bilan des espèces introduites lors de la préparation du réactif , on trouve SO_2 , **réducteur** potentiel , et I_2 , **oxydant** : on peut donc effectivement envisager une réaction redox . Son équation bilan se déduit sans difficulté des demi réactions électroniqueselle fait apparaître l'eau



Sa constante d'équilibre vérifie , à 25°C , $0,06 \log K^\circ = 2 (E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} - E^\circ_{\text{SO}_3/\text{SO}_2})$

$$\boxed{K^\circ = 10^{15}}$$

Cette réaction est quantitative : elle peut donc servir de support à un dosage.

Q27 . La pyridine présente des propriétés basiques : elle réagit sur H^+ pour conduire à son acide conjugué selon : $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}^+ \rightarrow \boxed{\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+}$ $K^\circ = 1 / K_a = 10^{5,2}$

Ce cation pyridinium peut s'associer à l'anion I^- pour former l'espèce $\boxed{(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+, \text{I}^-)}$...*paire d'ions*

Q28 . Ne pas oublier que l'on cherche à doser l'eau ...

L'équivalence est par définition le point pour lequel la quantité totale d'eau a été consommée selon la réaction ci-dessus .

Avant l'équivalence , la solution titrante est introduite en défaut par rapport à l'eau . Il faut préciser laquelle des deux espèces SO_2 ou I_2 est en défaut : il faut évaluer leur quantité

85 mg de I_2 correspondent à $85 \cdot 10^{-3} / (2 \cdot 126,7) = 85 \cdot 10^{-3} / 253,4 = 3,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$$[I_2] = 3,35 \cdot 10^{-4} / 0,940 = 3,57 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

45 mL de SO_2 correspondent à $45 \cdot 2,77 \cdot 10^{-3} = 0,124 \text{ g}$, soit $0,124 / 64 = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Il apparait que I_2 est le réactif en défaut .

Or une solution aqueuse de I_2 est colorée .

Ainsi ,pour $V < V_e$ la réaction ci-dessus se produit et le diode introduit est totalement consommé.

Pour $V > V_e$, le diode se retrouve en excès et la solution sera colorée .

L'équivalence est le point à partir duquel la solution se colore .

Pour améliorer ce dosage , on fait appel à l'empois d'amidon ou au thiodène qui donne un complexe coloré .

Q29. Compte tenu de la stoechiométrie de la réaction de titrage , la relation à l'équivalence s'écrit :

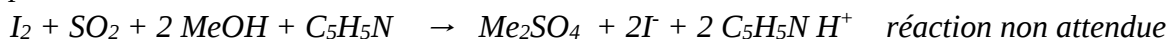
$$n(I_2)_0 \rightarrow v_e = n_0 (H_2O) \text{ soit } CV_e = CH_2O V_0$$

A.N. $3,57 \cdot 10^{-4} * 14,9 = CH_2O * 10$

$$CH_2O = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

Q30. L'instabilité peut être due à une réaction impliquant les espèces constitutives et en particulier I_2 , espèce dont la concentration doit être connue avec précision.

En pratique il s'agit de la réaction d'oxydation de SO_2 en sulfate de méthyle par I_2 , cette réaction se produisant dans le méthanol .



Troisième partie : Equilibres liquide-vapeur

Exercice 2 (CCP , P , 1999)

Q31. Cf cours

Q32. Cette question revient à déterminer la composition du distillat . Or cette composition s'identifie à la composition de la vapeur obtenue lors de l'hydrodistillation , c'est-à-dire la composition du point hétéroazéotrope .

La température d'ébullition du mélange s'identifie à la température de l'hétéroazéotrope .

A cette température coexistent deux phases liquides constituées chacune d'une seule espèce et une phase vapeur contenant les deux espèces .

Ainsi par exemple , pour l'eau il y a coexistence d'eau liquide pure et d'eau vapeur , la pression partielle de l'eau en phase vapeur est alors égale à sa pression de vapeur saturante.

Il en est de même pour le naphthalène .

Dans les conditions de l'expérience , la pression totale de la phase vapeur est égale à $P = 1,013 \text{ bar}$ et par ailleurs , cette phase ne contenant que l'eau et le naphthalène $P = P_{eau} + P_{naph} = P_{eau, sat} + P_{naph, sat}$

D'autre part si on désigne par x_{naph} la fraction molaire en naphthalène dans la vapeur , il vient :

$$\frac{P_{naph}}{P_{eau}} = \frac{n_{naph}}{n_{eau}} = \frac{x_{naph}}{x_{eau}} = \frac{x_{naph}}{1 - x_{naph}}$$

$$P_{naph} = 0,033 \text{ bar} , P_{eau} = 1,013 - 0,033 = 0,98 \text{ bar} \text{ et } x_{naph} = 0,032$$

Le pourcentage massique de naphthalène cherché s'exprime selon

$$w_{naph} = \frac{m_{naph}}{m_{eau} + m_{naph}} = \frac{x_{naph} M_{naph}}{x_{naph} M_{naph} + x_{eau} M_{eau}} = \frac{x_{naph} M_{naph}}{M_{eau} + x_{naph} (M_{naph} - M_{eau})}$$

$$\text{Ou } w_{naph} = \frac{m_{naph}}{m_{eau} + m_{naph}} = \frac{1}{1 + \frac{x_{eau} M_{eau}}{x_{naph} M_{naph}}}$$

$$w_{naph} = \frac{1}{1 + \frac{P_{eau} M_{eau}}{P_{naph} M_{naph}}}$$

A.N. $w_{naph} = 0,19$

Application de la pervaporation à l'obtention d'éthanol absolu Mines -Ponts , PC , 2025

Q33. Question de cours ne posant aucune difficulté , la seule difficulté peut être la signification de l'expression « attribuer les différents domaines » : dans le doute on donne le maximum d'informations : nombre , nature et composition des phases présentes .

Courbe 2 : courbe d'ébullition **Courbe 1 : courbe de rosée**

La composition des systèmes associés à chacun des domaines est indiquée dans le tableau suivant :

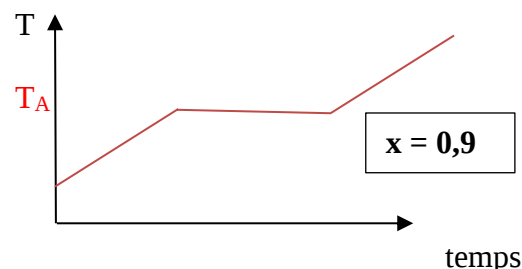
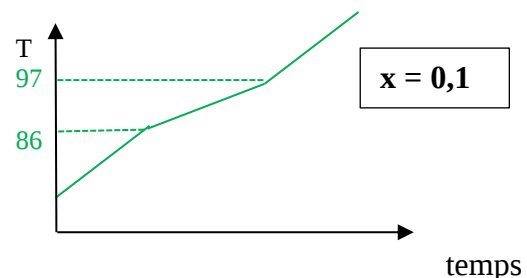
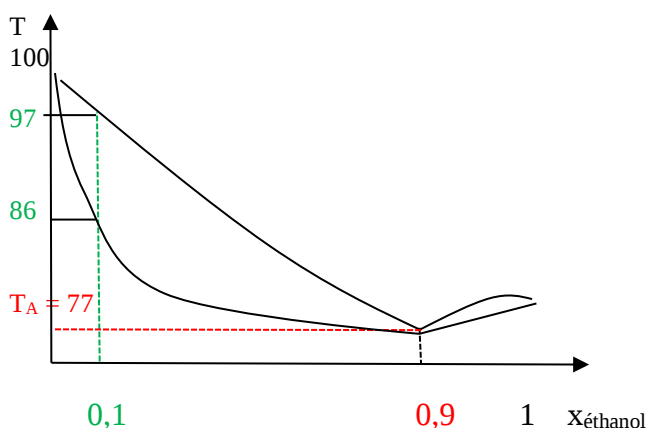
domaine	Composition du système
A	1 phase vapeur
B	1 phase vapeur et 1 phase liquide
C	1 phase liquide
D	1 phase vapeur et 1 phase liquide

Quel que soit le domaine , dans chaque phase on trouve l'eau et l'éthanol .

Le qualificatif « homoazéotropique » signifie qu'au mélange eau-éthanol peut être associé un mélange particulier , le mélange azéotrope . Le point représentatif de ce mélange est le point minimal situé à l'intersection des courbes d'ébullition et de rosée .

Q34 . Encore question de cours

Les températures aux changements de pente se lisent sur le diagramme binaire fourni . Pour éviter de longs discours justifiant comment on détermine ces températures , préférer un schéma ...



Q35 ...La question est « établir » ...

La fraction massique est définie par la relation $w_{éthanol} = \frac{m_{éthanol}}{m_{éthanol} + m_{eau}}$

$$\text{d'où } \frac{m_{éthanol}}{m_{eau}} = \frac{w_{éthanol}}{w_{eau}} = \frac{w_{éthanol}}{1 - w_{éthanol}}$$

Et de même, la fraction molaire est définie par $x_{éthanol} = \frac{n_{éthanol}}{n_{éthanol} + n_{eau}}$ et $\frac{n_{éthanol}}{n_{eau}} = \frac{x_{éthanol}}{x_{eau}} = \frac{x_{éthanol}}{1 - x_{éthanol}}$

$$\text{Ainsi : } w_{\text{éthanol}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{éthanol}}}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{\text{eau}} M_{\text{eau}}}{n_{\text{éthanol}} M_{\text{éthanol}}}} = \frac{1}{1 + \frac{x_{\text{eau}} M_{\text{eau}}}{x_{\text{éthanol}} M_{\text{éthanol}}}}$$

En conclusion :

$$w_{\text{éthanol}} = \frac{1}{1 + \frac{1 - x_{\text{éthanol}} M_{\text{eau}}}{x_{\text{éthanol}} M_{\text{éthanol}}}} \quad \text{..... ou tout autre expression analogue correcte}$$

Q36. Pour le point azéotrope , on lit $x_{\text{éthanol}} = 0,90$, d'où

$$w_{\text{éthanol}} = \frac{1}{1 + \frac{0,1 \times 18}{0,9 \times 46}} = \frac{1}{1 + \frac{2}{46}} = \frac{46}{48} = \frac{23}{24} \quad \boxed{w_{\text{éthanol}} = 0,95}$$

Q37. La distillation fractionnée peut être suivie sur le diagramme binaire en traçant les paliers .

En premier lieu il est nécessaire de placer le point représentatif du mélange industriel sur le diagramme , .

Plus précisément , il suffit de savoir si le point représentatif est à droite ou à gauche du point azéotrope .

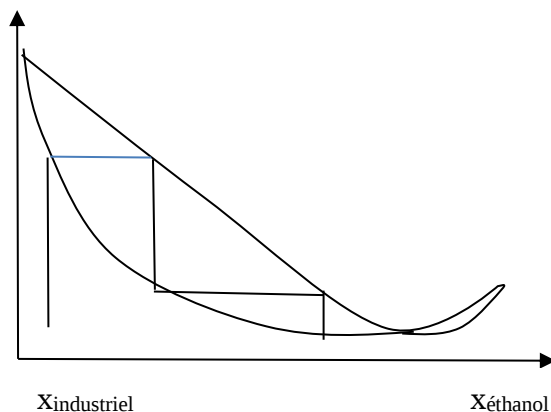
Il n'est pas nécessaire de perdre du temps à de calculer la fraction molaire ... pour $0,10 < w_{\text{éthanol}} < 0,25$, on se situe à gauche du point azéotrope .

Complément : calcul de la fraction molaire . Par analogie à question précédente : $\frac{x_{\text{éthanol}}}{x_{\text{eau}}} = \frac{n_{\text{éthanol}}}{n_{\text{eau}}} =$

$$\frac{m_{\text{éthanol}} M_{\text{eau}}}{m_{\text{eau}} M_{\text{éthanol}}} = \frac{w_{\text{éthanol}} M_{\text{eau}}}{w_{\text{eau}} M_{\text{éthanol}}} \text{ et } x_{\text{éthanol}} + x_{\text{eau}} = 1$$

$$w = 0,10 \quad \frac{x_{\text{éthanol}}}{x_{\text{eau}}} = \frac{0,1}{0,9} \frac{18}{46} = \frac{1}{23} \quad , \quad x_{\text{éthanol}} = 1/24 \approx 0,04$$

$$w = 0,25 \quad \frac{x_{\text{éthanol}}}{x_{\text{eau}}} = \frac{0,25}{0,75} \frac{18}{46} = \frac{6}{46} = \frac{3}{23} \quad , \quad x_{\text{éthanol}} = 3/26 \approx 0,11$$



On en déduit que la distillat est au mieux constitué d'un mélange de composition azéotropique , c'est à dire avec une fraction massique de 95 %

Q38. La courbe ELV donne la composition de la phase vapeur , elle est comparable à la **courbe de rosée** .

Q39. Le point d'abscisse $w_{\text{eau}} = 1 - 0,25 = 0,75$ et situé sur la courbe ELV a pour ordonnée $w'_{\text{eau}1} = 0,28$, on en déduit

$$\boxed{w'_{\text{éthanol}1} = 0,72}$$

Q40. Pour déterminer $w'_{\text{éthanol}2}$, on report d'un liquide de composition $w_{\text{eau}} = 0,28$ et on considère le point d'abscisse 0,28 et se situant sur la courbe ELV ; son ordonnée est égale à 0,15 .

D'où

$$\boxed{w'_{\text{éthanol}2} = 1 - 0,15 = 0,85}$$

La vapeur s'est enrichie en éthanol .

Q41. Pour le mélange de composition azéotrope , la composition de la phase vapeur est égale à celle de la phase liquide .

Le point représentatif doit donc se trouver sur la droite $w'_{\text{eau}} = w_{\text{eau}}$.

C'est donc le point d'intersection de cette droite et de la courbe ELV (en dehors de $w_{\text{eau}}=0$ et $w_{\text{eau}}=1$)

On lit sur le graphe $w_{\text{eau}} = 0,08$ et donc $w_{\text{éthanol}} = 0,92$ (valeur compatible avec celle déterminée ci-dessus)

Q42. Le point d'abscisse $w_{\text{eau}} = 1 - 0,25 = 0,75$ et se situant sur la courbe de pervaporation a pour ordonnée $w'_{\text{eau}} = 0,98 > 0,28$; la quantité d'eau éliminée est effectivement plus importante .

Q43. La masse d'eau et la masse d'éthanol doivent se conserver entre l'entrée et la sortie du dispositif .

Le bilan de matière pour les deux espèces conduit au système d'équations :

$$\begin{cases} 0,75D_{mi} = 0,003D_{m,ret} + 0,98D_{m,per} \\ 0,25D_{mi} = 0,997D_{m,ret} + 0,02D_{m,per} \end{cases}$$

La résolution conduit à $D_{m,per} \approx 3 D_{m,ret} = 7,5 \text{ kg h}^{-1}$ et $D_{mi} \approx 4 D_{m,ret} = 10 \text{ kg h}^{-1}$

Q44. L'élimination de l'eau par pervaporation conduit à un rétentat constitué de 99,7 % d'éthanol : il est proche de l'éthanol absolu .

Cependant on observe $D_{m \text{ retentat}} < D_{mi}$, ce qui constitue un inconvénient pour ce procédé .